

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A01N 47/24 // (A01N 47/24, 43:40)		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/08385 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 5. März 1998 (05.03.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/04541		(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, D-67056 Ludwigshafen (DE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 21. August 1997 (21.08.97)		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 196 35 079.4 30. August 1996 (30.08.96) DE		(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Bernd [DE/DE]; Jean-Ganss-Strasse 21, D-67227 Frankenthal (DE). SAUTER, Hubert [DE/DE]; Neckarpromenade 20, D-68167 Mannheim (DE). AMMERMAN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Strasse 2, D-64646 Heppenheim (DE). LORENZ, Gisela [DE/DE]; Erlenweg 13, D-67434 Neustadt (DE). STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstrasse 9, D-67117 Limburgerhof (DE). SCHERER, Maria [DE/DE]; Hermann-Jürgens-Strasse 30, D-76829 Landau (DE). SCHELBERGER, Klaus [AT/DE]; Traminerweg 2, D-67161 Gönheim (DE). LEYENDECKER, Joachim [DE/DE]; Stahlbühlring 79, D-68526 Ladenburg (DE).	
(54) Title: FUNGICIDAL MIXTURES			
(54) Bezeichnung: FUNGIZIDE MISCHUNGEN			
(57) Abstract			
<p>The invention concerns a fungicidal mixture which contains in a synergistically effective amount: a) a carbamate of formula (I), in which X means CH and N, n stands for 0, 1 or 2 and R means halogen, C₁-C₄ alkyl and C₁-C₄ alkyl halide, wherein the R groups can be different when n stands for 2, one of its salts or adducts; and b) an anilide of formula (II), in which R¹ stands for fluorine or chlorine, or one of its salts or adducts.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Die vorliegende Erfindung betrifft eine fungizide Mischung, welche a) ein Carbamat der Formel (I), in der X CH und N bedeutet, n für 0, 1 oder 2 steht und R Halogen, C₁-C₄-Alkyl und C₁-C₄-Halogenalkyl bedeutet, wobei die Reste R verschieden sein können, wenn n für 2 steht, eines seiner Salze oder Addukte, sowie b) ein Anilid der Formel (II), in der R¹ für Fluor oder Chlor steht, oder eines seiner Salze oder Addukte, in einer synergistisch wirksamen Menge enthält.</p>			
<p style="text-align: right;">(I)</p> <p style="text-align: right;">(II)</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AI	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun			PT	Portugal		
CN	China	KR	Republik Korea	RO	Rumänien		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SG	Singapur		
EE	Estland	LR	Liberia				

Fungizide Mischungen

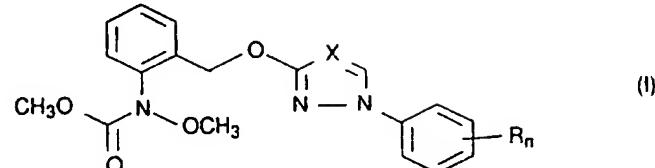
Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft eine fungizide Mischung, welche

a) ein Carbamat der Formel I,

10



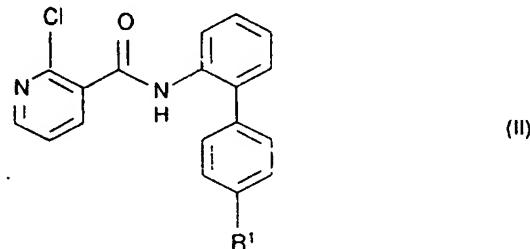
15

in der X CH und N bedeutet, n für 0, 1 oder 2 steht und R Halogen, C₁-C₄-Alkyl und C₁-C₄-Halogenalkyl bedeutet, wobei die Reste R verschieden sein können, wenn n für 2 steht, oder eines seiner Salze oder Addukte, sowie

20

b) ein Anilid der Formel II

25



30

in der R¹ für Fluor oder Chlor steht, oder eines seiner Salze oder Addukte,

in einer synergistisch wirksamen Menge enthält.

35 Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindungen I und II und die Verwendung der Verbindung I und der Verbindung II zur Herstellung derartiger Mischungen.

40 Die Verbindungen der Formel I, ihre Herstellung und ihre Wirkung gegen Schadpilze ist aus der Literatur bekannt (PCT WO 96/01,256 und WO 96/01,258).

Ebenfalls bekannt sind die Verbindungen II (EP-A 545 099, 45 EP-A 589 301).

Außerdem werden in der DE Anm. Nr. 19 535 366.8 in allgemeiner Form synergistische Mischungen mit fungiziden Eigenschaften beschrieben, die einerseits eine atmungshemmende Verbindung und andererseits ein Anilidderivat einer allgemeinen Formel, die 5 auch die erfindungsgemäßen Verbindungen II umfaßt, enthalten. Die erfindungsgemäßen Carbamate der Formel I wirken ebenfalls atmungshemmend; Mischungen mit Carbamaten werden in der DE Anm. Nr. 19 535 366.8 jedoch nicht beschrieben.

10 Im Hinblick auf eine Senkung der Aufwandmengen und eine Verbesserung des Wirkungsspektrums der bekannten Verbindungen I und II lagen der vorliegenden Erfindung Mischungen als Aufgabe zu grunde, die bei verringriger Gesamtmenge an ausgebrachten Wirkstoffen eine verbesserte Wirkung gegen Schadpilzen aufweisen
15 (synergistische Mischungen).

Demgemäß wurde die eingangs definierte Mischung gefunden. Es wurde außerdem gefunden, daß sich bei gleichzeitiger, und zwar gemeinsamer oder getrennter Anwendung der Verbindung I und der 20 Verbindung II oder bei Anwendung der Verbindung I und der Verbindungen II nacheinander Schadpilze besser bekämpfen lassen, als mit den Einzelverbindungen allein.

Die Formel I repräsentiert insbesondere Carbamate, in denen die 25 Kombination der Substituenten einer Zeile der folgenden Tabelle entspricht:



Nr.	X	Rn
I.1	N	2-F
I.2	N	3-F
I.3	N	4-F
I.4	N	2-Cl
I.5	N	3-Cl
I.6	N	4-Cl
I.7	N	2-Br
I.8	N	3-Br
I.9	N	4-Br
I.10	N	2-CH ₃
I.11	N	3-CH ₃
I.12	N	4-CH ₃

Nr.	X	R _n
I.13	N	2-CH ₂ CH ₃
I.14	N	3-CH ₂ CH ₃
I.15	N	4-CH ₂ CH ₃
I.16	N	2-CH(CH ₃) ₂
I.17	N	3-CH(CH ₃) ₂
I.18	N	4-CH(CH ₃) ₂
I.19	N	2-CF ₃
I.20	N	3-CF ₃
I.21	N	4-CF ₃
I.22	N	2,4-F ₂
I.23	N	2,4-Cl ₂
I.24	N	3,4-Cl ₂
I.25	N	2-Cl, 4-CH ₃
I.26	N	3-Cl, 4-CH ₃
I.27	CH	2-F
I.28	CH	3-F
I.29	CH	4-F
I.30	CH	2-Cl
I.31	CH	3-Cl
I.32	CH	4-Cl
I.33	CH	2-Br
I.34	CH	3-Br
I.35	CH	4-Br
I.36	CH	2-CH ₃
I.37	CH	3-CH ₃
I.38	CH	4-CH ₃
I.39	CH	2-CH ₂ CH ₃
I.40	CH	3-CH ₂ CH ₃
I.41	CH	4-CH ₂ CH ₃
I.42	CH	2-CH(CH ₃) ₂
I.43	CH	3-CH(CH ₃) ₂
I.44	CH	4-CH(CH ₃) ₂
I.45	CH	2-CF ₃
I.46	CH	3-CF ₃
I.47	CH	4-CF ₃
I.48	CH	2,4-F ₂
I.49	CH	2,4-Cl ₂
I.50	CH	3,4-Cl ₂

Nr.	X	R _n
I.51	CH	2-Cl, 4-CH ₃
I.52	CH	3-Cl, 4-CH ₃

5

Besonders bevorzugt werden die Verbindungen I.12, I.23, I.32 und I.38.

Die Verbindungen I sind wegen des basischen Charakters der in ihnen enthaltenden Stickstoffatome in der Lage, mit anorganischen oder organischen Säuren oder mit Metallionen Salze oder Addukte zu bilden.

Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die reinen Wirkstoffe I und II ein, denen man weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder gegen andere Schädlinge wie Insekten, Spinnentiere oder Nematoden oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.

20 Die Mischungen aus den Verbindungen I und II bzw. die Verbindungen I und II gleichzeitig, gemeinsam oder getrennt angewandt, zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Basidiomyceten, Phycomyceten und Deuteromyceten aus. Sie sind z.T. systemisch wirksam und können daher auch als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Bananen, Kaffee, Mais, Obstpflanzen, Reis, Roggen, Soja, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr sowie an einer Vielzahl von Samen.

35 Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: Erysiphe graminis (echter Mehltau) an Getreide, Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen, Podosphaera leucotricha an Äpfeln, Uncinula necator an Reben, Puccinia-Arten an Getreide, Rhizoctonia-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen, Ustilago-Arten an Getreide und Zuckerrohr, Venturia inaequalis (Schorf) an Äpfeln, Helminthosporium-Arten an Getreide, Septoria nodorum an Weizen, Botrytis cinerea (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben, Cercospora arachidicola an Erdnüssen, Pseudocercospora herpotrichoides an Weizen und Gerste, Pyricularia oryzae an Reis, Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten, Plasmopara viticola an Reben, Pseudocercospora-Arten in

Hopfen und Gurken, Alternaria-Arten an Gemüse und Obst, Mycosphaerella-Arten in Bananen sowie Fusarium- und Verticillium-Arten.

5 Sie sind außerdem im Materialschutz (z.B. Holzschutz) anwendbar, beispielsweise gegen Paecilomyces variotii.

Die Verbindungen I und II können gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander aufgebracht werden, wobei 10 die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

Die Verbindungen I und II werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 10:1 bis 0,025:1, vorzugsweise 5:1 bis 15 0,05:1, insbesondere 1:1 bis 0,05:1 angewendet.

Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen, vor allem bei landwirtschaftlichen Kulturflächen, je nach Art des gewünschten Effekts bei 0,01 bis 8 kg/ha, vorzugsweise 0,1 bis 5 20 kg/ha, insbesondere 0,5 bis 3,0 kg/ha.

Die Aufwandmengen liegen dabei für die Verbindungen I bei 0,01 bis 2,5 kg/ha, vorzugsweise 0,05 bis 2,5 kg/ha, insbesondere 0,1 bis 1,0 kg/ha.

25

Die Aufwandmengen für die Verbindungen II liegen entsprechend bei 0,01 bis 10 kg/ha, vorzugsweise 0,05 bis 5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 2,0 kg/ha.

30

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 0,001 bis 250 g/kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 100 g/kg, insbesondere 0,01 bis 50 g/kg verwendet.

35

Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, folgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindungen I und II oder der Mischungen aus den Verbindungen I und II durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen.

40

Die erfindungsgemäßen fungiziden synergistischen Mischungen bzw. die Verbindungen I und II können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulver und Suspensionen oder in Form von hochprozentigen wässrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen, Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten aufbereitet und durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen

6

angewendet werden. Die Anwendungsform ist abhängig vom Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine möglichst feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Mischung gewährleisten.

5

Die Formulierungen werden in an sich bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Zugabe von Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen. Den Formulierungen werden üblicherweise inerte Zusatzstoffe wie Emulgiermittel oder Dispergiermittel beigemischt.

10

Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanole oder Fettalkoholglycolethern, Kondensationsprodukte von sulfonierte Naphthalin und seinen Derivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol- oder Tributylphenylpolyglycoether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkohol-ethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylenalkylether, Laurylalkohol-polyglycoetheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

Pulver Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der Verbindungen I oder II oder der Mischung aus den Verbindungen I und II mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate (z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- oder Homogengranulate) werden üblicherweise durch Bindung des Wirkstoffs oder der Wirkstoffe an einen festen Trägerstoff hergestellt.

Als Füllstoffe bzw. feste Trägerstoffe dienen beispielsweise Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, sowie Düngemittel wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% einer der Verbindungen I oder II bzw. der Mischung aus den Verbindungen I und II. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 5 95% bis 100% (nach NMR- oder HPLC-Spektrum) eingesetzt.

Die Anwendung der Verbindungen I oder II, der Mischungen oder der entsprechenden Formulierungen erfolgt so, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden 10 Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I und II bei getrennter Ausbringung, behandelt.

Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze 15 erfolgen.

Anwendungsbeispiel

Wirksamkeit gegen Botrytis cinerea

20 Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als 10 %-ige Emulsion in einem Gemisch aus 70 Gew.-% Cyclohexanon, 20 Gew.-% Neukanil® LN (Lutensol® AP6, Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) und 25 10 Gew.-% Emulphor® EL (Emulan® EL, Emulgator auf der Basis ethoxylierter Fettalkohole) aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

30 Paprikasämlinge der Sorte "Neusiedler Ideal Elite" wurden, nachdem sich 4 - 5 Blätter gut entwickelt hatten, mit wäßrigen Suspensionen, die 80 Gew.-% Wirkstoff und 20 Gew.-% Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthielten, tropfnäß gespritzt. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Pflanzen mit einer Kondienaufschwemmung des Pilzes Botrytis cinerea besprüht und bei 35 22 - 24 °C in eine Kammer mit hoher Luftfeuchtigkeit gestellt. Nach 5 Tagen hatte sich die Krankheit auf den unbehandelten Kontrollpflanzen so stark entwickelt, daß die entstandenen Blattnekrosen den überwiegenden Teil der Blätter bedeckten.

40 Die Auswertung erfolgte durch Feststellung der befallenen Blattflächen in Prozent. Diese Prozent-Werte wurden in Wirkungsgrade umgerechnet. Der Wirkungsgrad (W) wurde nach der Formel von Abbot wie folgt bestimmt:

45

$$W = (1 - \alpha) \cdot 100 / \beta$$

- α entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und
- β entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

5 Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 wiesen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

10 Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen wurden nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

$$\text{Colby Formel: } E = x + y - \frac{x \cdot y}{100}$$

15

E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b

20 x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a
y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b.

25 Die synergistische Wirkung der erfindungsgemäßen Mischungen ließ sich durch die folgenden Versuche zeigen:

Anwendungsbeispiele

30 Die Versuche wurden mit folgenden Verbindungen durchgeführt:

I.A entspricht Verbindung I.32 der Tabelle auf Seite 3 der Anmeldung

I.B entspricht Verbindung I.38 der Tabelle auf Seite 3 der Anmeldung

35 II.A siehe Formel II gemäß Anspruch 1, in der R¹ Chlor bedeutet

II.B siehe Formel II gemäß Anspruch 1, in der R¹ Fluor bedeutet

40 Anwendungsbeispiel 1

Wirksamkeit gegen Phytophthora infestans

45 Blätter von Topfpflanzen der Sorte "Große Fleischtomate" wurden mit einer wässrigen Suspension, die aus einer Stammlösung aus 10 % Wirkstoff, 63 % Cyclohexanon und 27 % Emulgiermittel ange-

setzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Blätter mit einer wäßrigen Zoosporenaufschwemmung von Phytophthora infestans infiziert. Anschließend wurden die Pflanzen in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei Temperaturen zwischen 16 und 18°C aufgestellt. Nach 6 Tagen hatte sich die Krautfäule auf den unbehandelten, jedoch infizierten Kontrollpflanzen so stark entwickelt, daß der Befall visuell in % ermittelt werden konnte.

10 Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener Blattfläche wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kontrolle umgerechnet. Wirkungsgrad 0 ist gleicher Befall wie in der unbehandelten Kontrolle, Wirkungsgrad 100 ist 0 % Befall. Die zu erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach der Colby-Formel (Colby, S. R. "Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations", Weeds, 15, S. 20 - 22, 1967) ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

20 Unbehandelte Kontrolle: 88 % Befall

Tabelle 1.1: Wirkungsgrad der einzelnen Wirkstoffe

	Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe in ppm	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
25	I.A	3.1	55
		0.8	43
		0.2	21
30	I.B	3.1	55
		0.8	43
		0.2	21
35	II.A	3.1	0
		0.8	0
		0.2	0
	II.B	3.1	0
		0.8	0
		0.2	0

Tabelle 1.2: Wirkungsgrad der Mischung

	Wirkstoffmischung	beobachteter Wirkungsgrad	erwarteter Wirkungsgrad*)
5	3.1 ppm I.A + 3.1 ppm II.A Mischungsverhältnis 1 : 1	89	55
	0.8 ppm I.A + 0.8 ppm II.A Mischungsverhältnis 1 : 1	77	43
	0.2 ppm I.A + 0.2 ppm II.A Mischungsverhältnis 1 : 1	66	21
10	3.1 ppm I.A + 3.1 ppm II.B Mischungsverhältnis 1 : 1	97	55
	0.8 ppm I.A + 0.8 ppm II.B Mischungsverhältnis 1 : 1	83	43
	0.2 ppm I.A + 0.2 ppm II.B Mischungsverhältnis 1 : 1	43	21
15	0.2 ppm I.B + 0.2 ppm II.B Mischungsverhältnis 1 : 1	53	21

*) berechnet nach der Colby-Formel

20 Aus den Ergebnissen des Versuches geht hervor, daß der beobachtete Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist, als der nach der Colby-Formel vorausberechnete Wirkungsgrad.

Anwendungsbeispiel 2

25 Wirksamkeit gegen Botrytis cinerea an Paprikaschoten

Scheiben von grünen Paprikaschoten wurden mit einer wäßrigen Wirkstoffaufbereitung, die aus einer Stammlösung aus 10 % Wirkstoff, 63 % Cyclohexanon und 27 % Emulgiermittel angesetzt wurde, tropfnäß besprüht. 2 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Fruchtscheiben mit einer Sporensuspension von Botrytis cinerea, die $1,7 \times 10^6$ Sporen pro ml einer 2 %igen Biomalzlösung enthielt, inkuliert. Die inkulierten Fruchtscheiben wurden anschließend in feuchten Kammern bei 18°C für 4 Tage inkubiert. Dann erfolgte visuell die Auswertung des Botrytis-Befalls auf den befallenen Fruchtscheiben.

Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener Blattfläche wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kontrolle umgerechnet. Wirkungsgrad 0 ist gleicher Befall wie in der unbehandelten Kontrolle, Wirkungsgrad 100 ist 0 % Befall. Die zu erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach der obengenannten Colby-Formel ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

11

Unbehandelte Kontrolle: 97 % Befall

Tabelle 2.1: Wirkungsgrad der einzelnen Wirkstoffe

Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in der Spritz-brühe in ppm	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
I.A	3.1	38
	0.8	2
I.B	3.1	28
II.A	3.1	28
II.B	3.1	69
	0.8	0

15 Tabelle 2.2: Wirkungsgrad der Mischung

Wirkstoffmischung	beobachteter Wirkungsgrad	erwarteter Wirkungsgrad*)
3.1 ppm I.A + 3.1 ppm II.A Mischungsverhältnis 1 : 1	79	56
3.1 ppm I.B + 3.1 ppm II.A Mischungsverhältnis 1 : 1	69	48
0.8 ppm I.A + 0.8 ppm II.B Mischungsverhältnis 1 : 1	49	2
3.1 ppm I.B + 3.1 ppm II.B Mischungsverhältnis 1 : 1	90	78

25 *) berechnet nach der Colby-Formel

Aus den Ergebnissen des Versuches geht hervor, daß der beobachtete Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist,
30 als der nach der Colby-Formel vorausberechnete Wirkungsgrad.

Anwendungsbeispiel 3

Wirksamkeit gegen Botrytis cinerea an Paprika

35 Paprikasämlinge der Sorte "Neusiedler Ideal Elite" wurden, nachdem sich 4 - 5 Blätter gut entwickelt hatten, mit einer wäßrigen Wirkstoffaufbereitung, die aus einer Stammlösung aus 10 % Wirkstoff, 63 % Cyclohexanon und 27 % Emulgiermittel angesetzt
 40 wurde, bis zur Tropfnässe besprüht. Am nächsten Tag wurden die behandelten Pflanzen mit einer Sporensuspension von Botrytis cinerea, die 1.7×10^6 Sporen/ml in einer 2 %igen wäßrigen Biomalzlösung enthielt, inkuliert. Anschließend wurden die Versuchspflanzen in eine Klimakammer mit 22 bis 24°C und hoher
 45 Luftfeuchtigkeit gestellt. Nach 5 Tagen konnte das Ausmaß des Pilzbefall auf den Blättern visuell in % ermittelt werden.

12

Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener Blattfläche wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kontrolle umgerechnet. Wirkungsgrad 0 ist gleicher Befall wie in der unbehandelten Kontrolle, Wirkungsgrad 100 ist 0 % Befall.

5 Die zu erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach der obengenannten Colby-Formel ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

Unbehandelte Kontrolle: 72 % Befall

10

Tabelle 3.1: Wirkungsgrad der einzelnen Wirkstoffe

	Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe in ppm	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
15	I.A	3.1 0.8	44 3
	I.B	3.1	0
	II.A	3.1	0
20	II.B	3.1 0.8	76 0

Tabelle 3.2: Wirkungsgrad der Mischung

	Wirkstoffmischung	beobachteter Wirkungsgrad	erwarteter Wirkungsgrad*)
25	3.1 ppm I.A + 3.1 ppm II.A Mischungsverhältnis 1 : 1	86	44
	3.1 ppm I.B + 3.1 ppm II.A Mischungsverhältnis 1 : 1	72	0
30	0.8 ppm I.A + 0.8 ppm II.B Mischungsverhältnis 1 : 1	30	3
	3.1 ppm I.B + 3.1 ppm II.B Mischungsverhältnis 1 : 1	93	76

*) berechnet nach der Colby-Formel

35

Aus den Ergebnissen des Versuches geht hervor, daß der beobachtete Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist, als der nach der Colby-Formel vorausberechnete Wirkungsgrad.

40

45

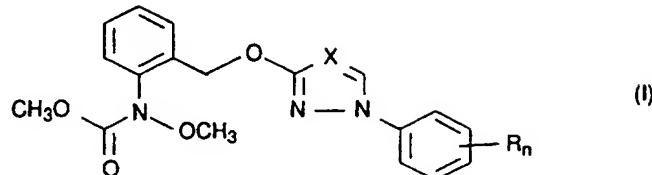
Patentansprüche

1. Fungizide Mischung, enthaltend

5

a) ein Carbamat der Formel I,

10

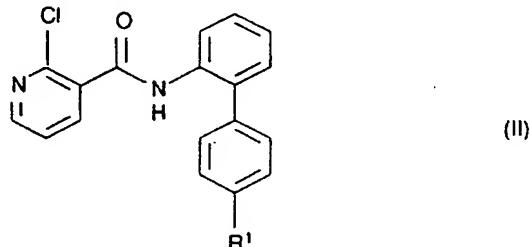


15

in der X CH und N bedeutet, n für 0, 1 oder 2 steht und
R Halogen, C₁-C₄-Alkyl und C₁-C₄-Halogenalkyl bedeutet,
wobei die Reste R verschieden sein können, wenn n für 2
steht, oder eines seiner Salze oder Addukte, sowie

b) ein Anilid der Formel II

20



25

in der R¹ für Fluor oder Chlor steht, oder eines seiner
Salze oder Addukte,

30

in einer synergistisch wirksamen Menge.

2. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß das Gewichtsverhältnis der Verbindung I, ihres Salzes
oder Adduktes, zu der Verbindung II 10:1 bis 0,05:2 beträgt.

35

3. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die
von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen,
Materialien oder Räume mit der Verbindung der Formel I,
40 einem ihrer Salze oder Addukte gemäß Anspruch 1 und der Ver-
bindung der Formel II gemäß Anspruch 1 behandelt.

40

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man
die Verbindung I, eines ihrer Salze oder Addukte gemäß An-
spruch 1 und die Verbindung II gemäß Anspruch 1 gleichzei-

45

14

tig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander ausbringt.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet,
daß man die Verbindung I, eines ihrer Salze oder Addukte gemäß Anspruch 1 in einer Menge von 0,01 bis 2,5 kg/ha aufwendet.
- 10 6. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindung II gemäß Anspruch 1 in einer Menge von 0,01 bis 10 kg/ha aufwendet.
- 15 7. Verwendung der Verbindung I, eines ihrer Salze oder Addukte gemäß Anspruch 1 zur Herstellung einer fungizid wirksamen synergistischen Mischung gemäß Anspruch 1.
- 20 8. Verwendung der Verbindung II gemäß Anspruch 1 zur Herstellung einer fungizid wirksamen synergistischen Mischung gemäß Anspruch 1.
- 25 9. Mittel nach Anspruch 1, das in zwei Teilen konditioniert ist, wobei der eine Teil Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 in einem festen oder flüssigen Träger enthält und der andere Teil Verbindungen der Formel II gemäß Anspruch 1 in einem festen oder flüssigen Träger enthält.

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/04541

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A01N47/24 // (A01N47/24, 43:40)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	<p>WO 97 10716 A (BASF AG :BAYER HERBERT (DE); SAUTER HUBERT (DE); KOEHLER HARALD (DE) 27 March 1997 cited in the application (as application DE19535366.8) see page 1 see page 3, line 16 - line 27 see page 11, line 23 - page 13, line 34 see page 29, line 20-page 30 line 15. in the table of the compound. I.8A-10 see page 34, line 6 - page 35, line 2 see page 44</p> <p style="text-align: center;">---</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	1-9

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents:

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claims or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- 'X' document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- 'Y' document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- 'S' document member of the same patent family

2

Date of the actual completion of the international search

1 December 1997

Date of mailing of the international search report

08/12/1997

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Muellner, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/04541

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 96 03047 A (BASF AG : KOEHLER HARALD (DE); AMMERMANN EBERHARD (DE); LORENZ GISEL) 8 February 1996 see page 1 - page 5, line 4 see page 6, line 21 - line 30 see page 8, line 14 - line 19 see page 17, table 1.8A, the compound 1.8A-10 see pages 18-19, table II B the compound IIB.12 ---	1-9
Y	EP 0 545 099 A (BASF AG) 9 June 1993 cited in the application see page 2 - page 3 see page 17, in table 3, the compounds no. 3.15 and 3.16 see page 50, line 24 - page 51 ---	1-9
A	DE 44 23 613 A (BASF AG) 11 January 1996 see page 2 see pages 39-42, in the table of the compounds 5 and 19 see page 37, line 16 - line 65 & WO 96 01258 A cited in the application -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/04541

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9710716 A	27-03-97	AU 7212996 A		09-04-97
WO 9603047 A	08-02-96	AU 2983495 A CA 2195577 A EP 0772398 A		22-02-96 08-02-96 14-05-97
EP 0545099 A	09-06-93	AT 149487 T AU 656243 B AU 2855492 A CA 2081935 A DE 59208113 D ES 2098421 T HU 213622 B JP 5221994 A NZ 245194 A PL 296677 A SK 344892 A US 5480897 A US 5556988 A US 5589493 A US 5330995 A ZA 9208977 A		15-03-97 27-01-95 27-05-93 23-05-93 10-04-97 01-05-97 28-08-97 31-08-93 27-02-96 18-10-93 08-03-95 02-01-96 17-09-96 31-12-96 19-07-94 19-05-94
DE 4423613 A	11-01-96	AU 2886395 A CA 2194502 A WO 9601258 A EP 0769010 A HU 76657 A PL 318111 A		25-01-96 18-01-96 18-01-96 23-04-97 28-10-97 12-05-97

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/04541

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 A01N47/24 // (A01N47/24, 43:40)

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestpräilstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole):
IPK 6 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestpräilstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen:

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe):

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Eszzeichnung der Veröffentlichung soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
-----------	--	--------------------

P, X	WO 97 10716 A (BASF AG :BAYER HERBERT (DE); SAUTER HUBERT (DE); KOEHLER HARALD (DE) 27.März 1997 in der Anmeldung erwähnt (als Anmeldung DE19535366.8) siehe Seite 1 siehe Seite 3, Zeile 16 - Zeile 27 siehe Seite 11, Zeile 23 - Seite 13, Zeile 34 siehe Seite 29, Zeile 20-Seite 30, Zeile 15, in der Tabelle die Verbindung I.8A-10 siehe Seite 34, Zeile 6 - Seite 35, Zeile 2 siehe Seite 44 --- -/-/	1-9
------	---	-----

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

- A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert.
aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundliegenden Prinzips oder der ihr zugrundliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

2

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
---	---

1. Dezember 1997

08/12/1997

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P. B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016
--

Bevollmächtigter Bediensteter

Muellner, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In., nationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/04541

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 96 03047 A (BASF AG ; KOEHLER HARALD (DE); AMMERMANN EBERHARD (DE); LORENZ GISEL) 8. Februar 1996 siehe Seite 1 - Seite 5, Zeile 4 siehe Seite 6, Zeile 21 - Zeile 30 siehe Seite 8, Zeile 14 - Zeile 19 siehe Seite 17, Tabelle 1.8A, die Verbindung 1.8A-10 siehe Seiten 18-19, Tabelle IIB, die Verbindung IIB.12 ---	1-9
Y	EP 0 545 099 A (BASF AG) 9. Juni 1993. in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 2 - Seite 3 siehe Seite 17, in Tabelle 3, die Verbindungen Nr. 3.15 und 3.16 siehe Seite 50, Zeile 24 - Seite 51 ---	1-9
A	DE 44 23 613 A (BASF AG) 11. Januar 1996 siehe Seite 2 siehe Seite 39-42, in der Tabelle die Verbindungen 5 und 19 siehe Seite 37, Zeile 16 - Zeile 65 & WO 96 01258 A in der Anmeldung erwähnt -----	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/04541

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9710716 A	27-03-97	AU	7212996 A	09-04-97
WO 9603047 A	08-02-96	AU	2983495 A	22-02-96
		CA	2195577 A	08-02-96
		EP	0772398 A	14-05-97
EP 0545099 A	09-06-93	AT	149487 T	15-03-97
		AU	656243 B	27-01-95
		AU	2855492 A	27-05-93
		CA	2081935 A	23-05-93
		DE	59208113 D	10-04-97
		ES	2098421 T	01-05-97
		HU	213622 B	28-08-97
		JP	5221994 A	31-08-93
		NZ	245194 A	27-02-96
		PL	296677 A	18-10-93
		SK	344892 A	08-03-95
		US	5480897 A	02-01-96
		US	5556988 A	17-09-96
		US	5589493 A	31-12-96
		US	5330995 A	19-07-94
		ZA	9208977 A	19-05-94
DE 4423613 A	11-01-96	AU	2886395 A	25-01-96
		CA	2194502 A	18-01-96
		WO	9601258 A	18-01-96
		EP	0769010 A	23-04-97
		HU	76657 A	28-10-97
		PL	318111 A	12-05-97